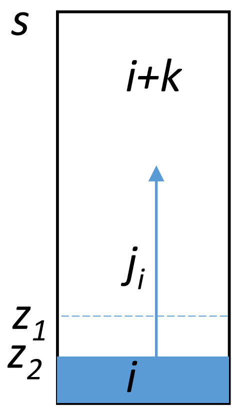
Měření difúzních koeficientů v G a L s využitím pseudostacionárního stavu



$$j_i = \frac{c_T D_{ik} (y_{iz} - y_{is})}{z \quad (y_i)_{ls}}$$

$$j_k = 0$$

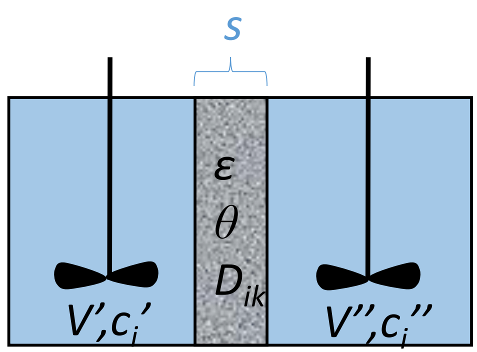
$$y_{iz1,2} = y_{iz} = \frac{p_i^0}{p_T}$$

$$j_i \cdot S = c_{iL} \cdot S \cdot \frac{dz}{d\tau}$$

$$\frac{c_T D_{ik}}{c_{iL}} \frac{(y_{iz} - y_{is})}{(y_i)_{ls}} d\tau = z\, dz$$

$$\frac{c_T D_{ik}}{c_{iL}} \frac{(y_{iz} - y_{is})}{(y_i)_{ls}} (\tau_2 - \tau_1) = \frac{1}{2} (z_2^2 - z_1^2)$$

rychlé ustálení konc. profilu od hladiny L k hornímu okraji trubice vs. pomalá změna výšky odpařované kapaliny



$$\left.\begin{aligned} j_i \cdot S &= \frac{dc_i'}{d\tau} V' \\ -j_i \cdot S &= \frac{dc_i''}{d\tau} V'' \end{aligned}\right\} \quad j_i \cdot \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) S = \frac{d(c_i' - c_i'')}{d\tau}$$

$$j_i = \frac{D_{ik} \varepsilon}{\theta s} (c_i' - c_i'')$$

$$\underbrace{\boxed{\frac{D_{ik} \varepsilon}{\theta s} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) S}}_{B} d\tau = \frac{d(c_i' - c_i'')}{c_i' - c_i''}$$

$$D_{ik} B (\tau_2 - \tau_1) = \ln \frac{(c_i' - c_i'')_{\tau_2}}{(c_i' - c_i'')_{\tau_1}}$$

rychlé ustálení konc. profilu v pórézní přepážce vs. pomalá změna koncentrace v míchaných celách

Molekulární difúze

$$\frac{d\mu_i}{dz} = -f_{ik}c_k(v_i - v_k)$$

Fickův zákon

Stefan – Maxwellova rovnice

$$\frac{RT}{c_i}\left(1 + \frac{\partial ln\gamma_i}{\partial ln x_i}\right)\frac{dc_i}{dz} = -f_{ik}c_k(v_i - v_k)$$

$$RT\left(1 + \frac{\partial ln\gamma_i}{\partial ln x_i}\right)\frac{dc_i}{dz} = -f_{ik}c_i c_k(v_i - v_k)$$

$$RT\left(1 + \frac{\partial ln\gamma_i}{\partial ln x_i}\right)\frac{dc_i}{dz} = -f_{ik}(c_k j_i - c_i j_k)$$

$$\underbrace{\left(1 + \frac{\partial ln\gamma_i}{\partial ln x_i}\right)}_{\alpha_{cT}}\frac{dc_i}{dz} = -\frac{c_k j_i - c_i j_k}{c_T Đ_{ik}}$$

neidealita směsi zahrnuta v hybné síle ... >> ...

$$\frac{1}{RT}\frac{d\mu_i}{dz} = \frac{\partial ln a_i}{\partial c_i}\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{\gamma_i x_i}\frac{\partial(\gamma_i x_i)}{\partial(cx_i)}\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{cx_i}\left(1 + \frac{x_i\partial\gamma_i}{\gamma_i\partial x_i}\right)\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{c_i}\left(1 + \frac{\partial ln\gamma_i}{\partial ln x_i}\right)\frac{dc_i}{dz}$$

$$\frac{1}{\gamma_i x_i}\frac{\partial(\gamma_i x_i)}{\partial(cx_i)}\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{\gamma_i x_i c}\frac{1\partial(\gamma_i x_i)}{\partial x_i}\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{\gamma_i x_i c}\frac{1}{}\left(x_i\frac{\partial\gamma_i}{\partial x_i} + \gamma_i\underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial x_i}}_{=1}\right)\frac{dc_i}{dz} =$$

molekulární difúze v 3-složkové směsi

... >>... neidealita směsi zahrnuta v hybné síle

SM:

$$-\frac{1}{RT}\frac{d\mu_1}{dz} = x_2\frac{\upsilon_1-\upsilon_2}{Đ_{12}} + x_3\frac{\upsilon_1-\upsilon_3}{Đ_{13}}$$

$$-\frac{1}{RT}\frac{d\mu_2}{dz} = x_1\frac{\upsilon_2-\upsilon_1}{Đ_{21}} + x_3\frac{\upsilon_2-\upsilon_3}{Đ_{23}}$$

$c_i(v_i - v_r) = J_i$ intenzita difúzního toku

součet difúzních toků složek

$$J_1 + J_2 + J_3 = 0$$

F:

$$-J_1 = c_T D'_{11}\frac{dx_1}{dz} + c_T D'_{12}\frac{dx_2}{dz}$$

$$-J_2 = c_T D'_{21}\frac{dx_1}{dz} + c_T D'_{22}\frac{dx_2}{dz}$$

praktické difúzní koeficienty závislé na složení

$$D'_{11} = D_{13}[x_1 D_{23} + (x_2 + x_3)D_{12}]/Z$$

$$D'_{21} = x_2 D_{13}(D_{23} - D_{12})/Z$$

$$Z = x_1 D_{23} + x_2 D_{13} + x_3 D_{12}$$

$$D'_{12} = x_1 D_{23}(D_{13} - D_{12})/Z$$

$$D'_{22} = D_{23}[x_2 D_{13} + (x_1 + x_3)D_{12}]/Z$$

$$[\alpha_{cT} = 1; \quad \upsilon_r = \upsilon_n; \quad D_{12} = D_{21}]$$

možná zjednodušení na binární případ - pseudobinární směs

1. $D_{12} = D_{23} = D_{13} = D_1$

2. $x_1 \rightarrow 0$: binár 1 – 2+3: $\frac{dc_1}{dz} = -(\frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}})j_1$

3. $x_1 \rightarrow 0$; $x_2 \rightarrow 0$ bináry 1-3 a 2-3

Difúze v roztocích elektrolytů

Nernst-Planck: $\overrightarrow{J_i^0} = -D_i \nabla c_i - c_i u_i \nabla \varphi$

vztaženo k referenční rychlosti rozpouštědla

$$u_i = \frac{z_i D_i F}{RT}$$

$$\overrightarrow{J_i^0} = -D_i \nabla c_i - c_i \frac{z_i D_i F}{RT} \nabla \varphi$$

Faraday: $\vec{i} = F \sum z_k \overrightarrow{J_k^0}$

$$\vec{i} = -F \sum z_k D_k \nabla c_k - \underbrace{\frac{F^2}{RT} \sum z_k^2 \; D_k c_k}_{\varkappa} \nabla \varphi$$

specifická vodivost ellytu

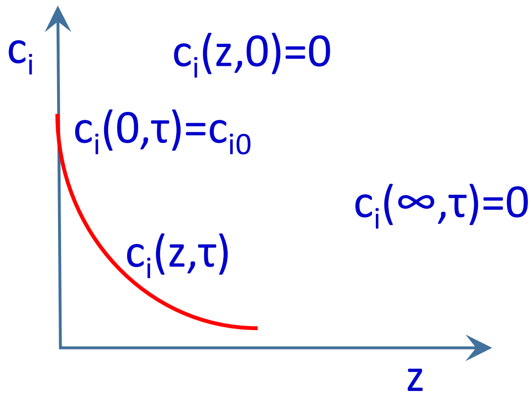
Ohm: $\nabla c_k = 0 \Rightarrow \vec{i}$ =- $\varkappa \nabla \varphi$

Nulový proud $\left(\sum z_k \overrightarrow{J_k^0} = 0\right)$: $\dfrac{F}{RT} \nabla \varphi = -\dfrac{\sum z_k D_k \nabla c_k}{\sum z_k^2 \; D_k c_k}$

Elektroneutralita: $\sum z_k c_k = 0 \; \Rightarrow \sum z_k \nabla c_k = 0$

$$z_i c_i = -\sum_{k \neq i} z_k c_k \Longrightarrow z_i \nabla c_i = -\sum_{k \neq i} z_k \nabla c_k$$

Neustálená difúze do polonekonečné nehybné vrstvy



$$D_{ik}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}-\frac{\partial c_i}{\partial \tau}=0$$

zachování derivace podle parametru

eliminace časové domény

Laplaceova transformace

$$\frac{d^2\widehat{c_i}}{dz^2}-\frac{p}{D_{ik}}\widehat{c_i}=0$$

rovnice v Lapalceově doméně

charakteristická rovnice

$$\propto^2=\frac{p}{D_{ik}} \Rightarrow \alpha=\pm\sqrt{\frac{p}{D_{ik}}}$$

obecné řešení

$$\widehat{c_i}=B_1 exp\left\{z\sqrt{\frac{p}{D_{ik}}}\right\}+B_2 exp\left\{-z\sqrt{\frac{p}{D_{ik}}}\right\}$$

partikulární řešení

$$z\to\infty:\ \widehat{c_i}=0 \quad\Rightarrow\quad 0=B_1 exp\{\infty\}+B_2 exp\{-\infty\}=0 \quad\Rightarrow\quad B_1=0$$

$$z=0:\ \widehat{c_i}=\frac{c_{i0}}{p} \quad\Rightarrow\quad B_2=\frac{c_{i0}}{p}$$

Slovník Laplaceovy transformace ve skriptech P. Nekováře „Difúzní procesy“

	$\hat{f}(p)$	$f(t)$
1	$\frac{1}{p}$	1
2	$\frac{1}{p^2}$	t
⋮	⋮	⋮

Vlastnosti integrální transformace - Laplace

$\boxed{\text{LAPLACE}}$

STAND. TYP

$$F(p) = \int_0^\infty f(t)\, e^{-pt}\, dt = \mathcal{L}[f(t)] = \hat{f}$$

OBRAZ

ORIGINÁL (PŘEDMĚT)

1. $\mathcal{L}[f'(t)] = p\hat{f} - f(0+)$
2. $\mathcal{L}\left[\frac{\partial f(t,a)}{\partial a}\right] = \frac{d\hat{f}(a)}{da} = \hat{f}'$
3. $\mathcal{L}[k\, f(t)] = k\hat{f}$
4. $\mathcal{L}[k] = \frac{k}{p}$

Neustálená difúze do polonekonečné nehybné vrstvy

$$\widehat{c_i} = \frac{c_{i0}}{p} exp\left\{-z\sqrt{\frac{p}{D_{ik}}}\right\}$$

41	$\frac{1}{p} e^{-k\sqrt{p}}$ $(k > 0)$	$\operatorname{erfc} \frac{k}{2\sqrt{t}}$

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = erfc\frac{z}{2\sqrt{D_{ik}\tau}}$$

$$\widehat{j_{i0}} = -D_{ik}\left|\frac{d\widehat{c_i}}{dz}\right|_{z=0} = D_{ik}\frac{c_{i0}}{p}\sqrt{\frac{p}{D_{ik}}} = c_{i0}\sqrt{\frac{D_{ik}}{p}}$$

4	$\frac{1}{\sqrt{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$

$$j_{i0} = c_{i0}\sqrt{\frac{D_{ik}}{\pi\tau}}$$

$$\overline{j_{i0}} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau j_{i0}\,d\tau = 2c_{i0}\sqrt{\frac{D_{ik}}{\pi\tau}}$$

průměrná hodnota za časové období,
např. pro dobu přetoku přes element výplně v koloně